

ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS DE a-Si:H MEDIANTE REFLECTANCIA EN UV

CRYSTALLIZATION PROCESS IN HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON THIN FILMS: AN UV REFLECTANCE STUDY.

P. Rinaldi, R. R. Koropecski, and R. H. Buitrago

Universidad Nacional del Litoral, INTEC-CONICET

Guemes 3450, 3000 Santa Fe.

e-mail: prinaldi@santafe-conicet.gov.ar

En este trabajo se presentan resultados del estudio del grado y características de la cristalización en muestras de película delgada de silicio amorfo hidrogenado, depositada por PECVD, las cuales fueron sometidas a varios procesos térmicos. Se utilizó espectrometría en la región ultravioleta y visible, rayos X y Raman. La altura de los picos característicos del silicio cristalino, que aparecen en el espectro de reflectancia a 276 y 356nm es un buen indicador del grado de cristalinidad, permitiendo caracterizar las etapas de nucleación y crecimiento del grano cristalino.

Palabras Claves: silicio, reflectancia, silicio nanocristalino, deshidrogenación.

In this paper results of the study of crystallization characteristics in annealed samples are presented. The samples were deposited by PECVD and then were exposed to several thermal processes. Spectrometry in the UV and visible region, X-ray diffraction and Raman were used. The height of the peaks appearing at 276 and 356nm, which are characteristic of crystalline silicon, is a good indicator of crystallinity, and allow the characterisation of nucleation and growth of crystalline grains..

Key Word: crystalline silicon, reflectance.

I. INTRODUCCION

La cristalización de láminas de silicio amorfo hidrogenado ha tomado relevancia últimamente debido a su potencial para producir silicio policristalino de alta movilidad, con aplicaciones en celdas solares y transistores. La eficiencia de estos dispositivos depende del tamaño de grano, de su orientación y de la densidad de defectos ⁽¹⁾.

Para obtener silicio policristalino de tamaño de grano grande (> 10 µm) se han propuesto diversos métodos con resultados variados. Procesos tales como recocidos rápidos a altas temperaturas con luz infrarroja ^(1, 2), y fototérmicos ⁽³⁾ dan películas con distribución no homogénea de granos siendo el tamaño medio alrededor de un micrón. Cuando el silicio amorfo es no hidrogenado, se puede recocer mediante saltos térmicos repetitivos hasta 600 C, con resultados razonables ⁽⁴⁾.

El silicio amorfo hidrogenado presenta la dificultad de que para su cristalización es necesario eliminar primero su contenido de hidrógeno. El porcentaje de hidrógeno en las películas depende de la temperatura del sustrato y de la potencia de rf entregada al plasma durante su preparación. El hidrógeno puede ligarse como monohidruro o dihidruro según existan uno o dos hidrógenos ligados a cada átomo de silicio, las temperaturas para su máxima velocidad de efusión son aproximadamente 400 C para los Di, y 550 C para los monohidruros ⁽⁵⁾. Estas temperaturas limitan los procesos de recocido para el silicio hidrogenado.

El dilema es como eliminar el hidrógeno sin interferir o iniciar una de las etapas de la cristalización: a) Incubación, b) Nucleación, c) Crecimiento y d) Estado estacionario. Los primeros estudios de cristalización del silicio amorfo sugieren que el mejor material de base para que la deshidrogenación sea independiente de la cristalización, y a su vez tener posibilidades de controlar la competencia entre nucleación y crecimiento, es preparar el silicio con la estructura más desorganizada posible ^(6, 7, 8), lo que implica para la técnica de PECVD bajas temperaturas y altas velocidades de deposición.

Estas características son también requerimientos técnicos para la elaboración de láminas de silicio amorfo con destino a celdas solares, dado que baja el consumo energético y aumenta la producción. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos al cristalizar silicio amorfo hidrogenado, depositado con alta potencia de plasma y bajas temperaturas de sustrato. En el proceso de recocido se siguió lo propuesto por R. Ruther et al. ⁽⁶⁾, eligiendo los escalones de recocido las temperaturas de máxima efusión de los hidruros.

II. METODOS

Las muestras fueron depositadas en sustratos de vidrio de alta temperatura (Schott) y silicio mono cristalino (tipo n, 500-1500ohmcm) usando un reactor de Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma (PECVD) con acoplamiento capacitivo ⁽⁹⁾.

Utilizando SiH_4 puro como precursor, los parámetros experimentales para la preparación fueron los siguientes:

presión de base: $\sim 10\text{E-}4$ μbar
 flujo de silano: 30 sccm;
 presión de trabajo: 600 μbar ;
 temperatura de sustrato: 200-250 C;
 potencia de RF: 10 W;
 frecuencia de RF: 50 MHz;
 tiempo de deposición 20-30min.

El cálculo de los espesores y los índices de refracción se realizó a través del método de R. Swanepoel ⁽¹⁰⁾, el cual requiere del espectro de transmitancia de las películas depositadas sobre vidrio. Los espectros se obtuvieron en el rango $500 \leq \lambda \leq 2500\text{nm}$ usando un espectrómetro Hitachi-Perkin-Elmer 330. Las muestras preparadas en las condiciones mencionadas resultaron con espesores de entre 700 y 2300nm.

Para obtener los espectros de reflectancia en el UV se diseñó y construyó un accesorio (ver Fig. 1) para medir reflectancia a incidencia oblicua con ángulo pequeño, adaptable al espectrómetro antes mencionado.

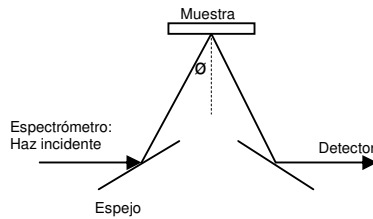


Figura 1. Dispositivo de reflectancia.

La técnica para la obtención del espectro de reflectancia es utilizar silicio cristalino de alta resistividad como referencia. Luego se multiplica el espectro experimental (R_{a-Si}/R_{c-Si}) por la reflectancia absoluta del Si puro (R_{c-Si}), obtenida a partir de la función dieléctrica usando la expresión de R a incidencia normal ⁽¹¹⁾:

$$R = \left| \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right|^2$$

donde $\mu = n + ik$ es el índice de refracción complejo obtenido como la raíz cuadrada de la función dieléctrica compleja. De esta forma se obtiene la reflectancia absoluta de las muestras amorfas, R_{a-Si} .

La base del análisis de la calidad cristalina es una figura de mérito ^(12, 13) calculada con las alturas de los picos centrados en 276nm y 356nm correspondientes a las transiciones directas E1 y E2 respectivamente del c-Si ⁽¹⁴⁾. Las muestras amorfas no presentan estos picos, mientras el silicio monocristalino ópticamente pulido presenta las mayores alturas.

Las temperaturas seleccionadas para los recocidos fueron: 400 C temperatura relacionada con la pérdida de hidrógeno ligado como dihidruro; 500 C pérdida (parcial) de hidrógeno ligado como monohidruro, y 600 C temperatura de cristalización.

Se realizaron recocidos isocrónicos y escalonados de 10hs para las temperaturas mencionadas y para temperaturas cercanas a 600 C. También se realizaron

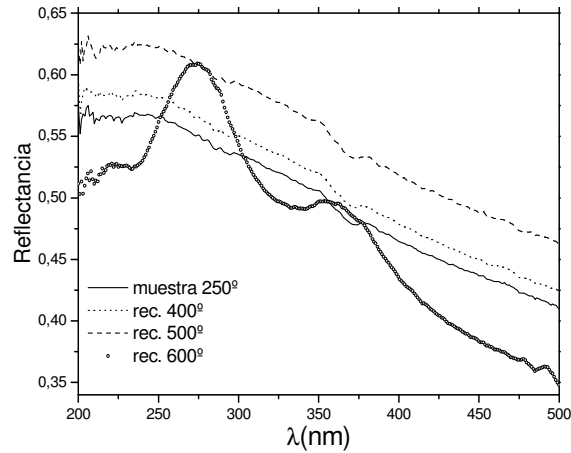


Figura 2. Espectro de reflectancia de muestra fabricada a 250 C.

recocidos secuenciales isotérmicos a 600 C, para estudiar las etapas del proceso de cristalización.

III. RESULTADOS

Los espectros de reflectancia absoluta de las muestras sometidas a recocidos isocrónicos se muestran en las Fig. 2 y 3. En la Fig. 2 se observa un cambio importante de la línea de base para el espectro luego del recocido 500 C con respecto a la muestra sin recocer, que indica un cambio en el índice de refracción. Esto muestra que entre 400 C y 500 C hay pérdida de hidrógeno aunque la inexistencia de los picos y ausencia de cambios en la forma de la curva de reflectancia indica que no hay cambios de estructura en la red de silicio. En 600 C la reflectancia cambia observándose dos picos centrados a 276 y 356nm, lo que indica que la muestra está cristalizada.

En la Fig. 3 se muestra la evolución de la reflectancia para temperaturas de recocido cercanas a 600 C. En 550 C y 570 C se observa una única banda entre 200 y 500nm, con un máximo entre 300-350nm, este cambio indica un reordenamiento de los átomos de silicio, con mayor orden de corto alcance que el amorfo, sugiriendo una probable nucleación incipiente de nanogranos inmersos en una matriz amorfa (estructura polimórfica). En el espectro de reflectancia correspondiente al recocido a 590 C se resuelven los dos picos característicos del material cristalino, indicando respecto al espectro de 570 C, el crecimiento de los nanocristales. A 600 C la cristalización es completa pero las alturas relativas de los picos son inferiores a la de un monocristal, esto se debe a que los granos son pequeños y el volumen de amorfo que forma el borde de grano es importante en relación al volumen total.

Los difractogramas de la Fig. 4 se corresponden con la información derivada de los espectros de reflectancia, se observan picos de difracción en la muestra recocida a 590 C, los mismos son muy pequeños y se pueden comparar con el difractograma de la muestra recocida a

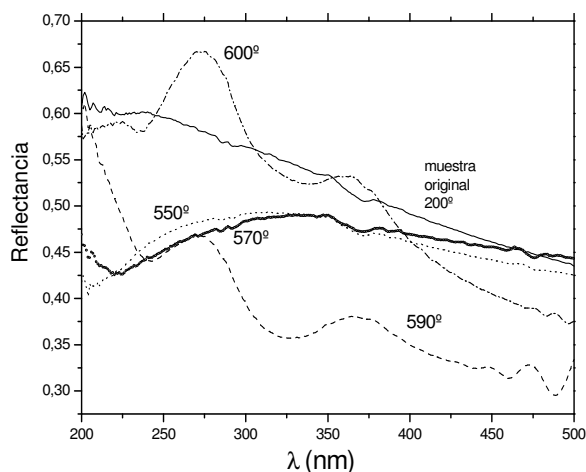


Figura 3. Espectro de reflectancia de muestra fabricada a 200 C.

600 C, donde los picos están definidos. Utilizando la formula de Scherrer ⁽¹⁵⁾ para el pico $\langle 111 \rangle$, se determinó que el tamaño medio de grano era de 20-30nm.

En la Fig. 5 se muestran los resultados de recocer en forma secuenciada los filmes. Las muestras se colocaron todas juntas en un horno con atmósfera de nitrógeno a 600 C. Se tomó como referencia la reflectancia de las muestras antes de introducirlas en el horno. La muestra extraída a los 5 minutos de recocido muestra una única banda ancha con un máximo alrededor de 270nm. Esta banda como explicamos anteriormente esta mostrando un cambio estructural en el silicio amorfo que puede asociarse a la etapa de nucleación. A los 20 minutos la reflectancia cambia insinuándose el segundo máximo alrededor de 370nm, para tomar forma definitiva de dos picos en la muestra extraída a los 25 minutos. Este tiempo marca la cristalización total, siendo similares los espectros de muestras de mayor tiempo de recocido.

Durante la deshidrogenación a 500 C se completan las dos etapas primeras del proceso de cristalización: incubación y nucleación. Esta última es muy grande restando poco espacio para el crecimiento, y dando como resultado un grano microscópico.

Para corroborar los resultados obtenidos por los espectros de reflectancia, además de Rayos X se analizaron las muestras en un espectrómetro de Raman. En la Fig. 6 se muestran tres espectros, el primero es de la muestra sin recocer y depositada a 200 C, el segundo el de la misma muestra luego de recocerla por 10 horas a 400 y 500 C en forma escalonada, y el tercero 600 C donde la muestra está cristalizada. En la muestra original al ser amorfa solo se espera un pico ancho centrado en 480cm^{-1} , en la Fig. 6 este pico es evidente pero presenta superpuesto un pequeño pico delgado en 520cm^{-1} , que correspondería a silicio cristalino. Por estudios anteriores realizados con este equipo de Raman se probó que esta señal es inducida por el propio láser del equipo ⁽¹⁶⁾. Si comparamos los dos espectros vemos que ambos picos están muy atenuados en la muestra recocida a 500 C, el de 520cm^{-1} , porque el efecto de la inducción es menor en

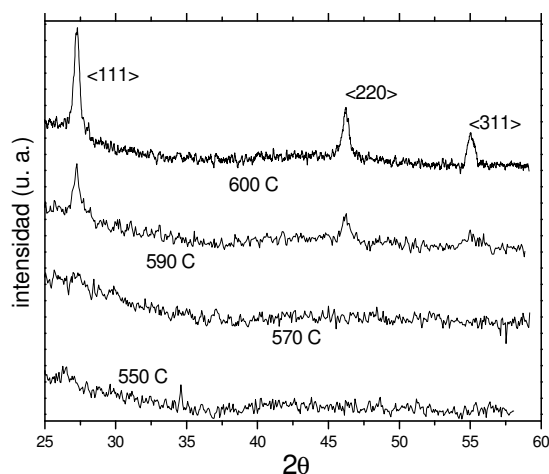


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X para las temperaturas cercanas a 600 C.

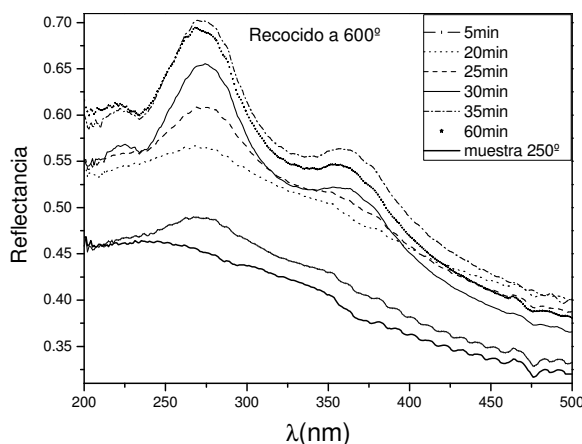


Figura 5. Espectro de reflectancia a 600 C.

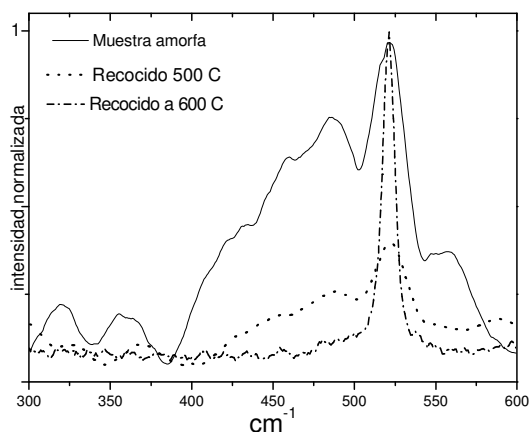


Figura 6. Espectro de Raman de muestra generada a 200 C.

material cristalino ⁽¹⁶⁾, y el de 480cm^{-1} está casi a nivel de ruido.

Si bien esta experiencia requeriría de un espectrómetro de Raman de menor potencia de láser, es claro que el volumen de material amorfo ha disminuido sensiblemente en el recocido, lo que se corresponde con lo observado por reflectancia.

IV. CONCLUSION

El material amorfo preparado a partir de la descomposición de silano por un plasma de alta potencia contiene un alto porcentaje de hidrógeno. Para cristalizar este silicio es necesario eliminar el hidrógeno mediante tratamientos térmicos. Para que el proceso no sea de larga duración se realizaron recocidos a temperaturas de máxima efusión para cada hidruro, lográndose agotar el hidrógeno al cabo de 10 horas de recocido a 400 + 500 C.

Si bien esta técnica de recocido escalonado hasta los 600 C es la recomendada en la literatura para obtener un silicio policristalino de tamaño de grano mayor a un micrón, en nuestro caso conduce a un silicio nanocristalino. Mediante el uso combinado de espectroscopia de reflectancia, Raman y Rayos X, se pudo establecer que durante la etapa de recocido a 500 C, la efusión del hidrógeno como monohidruro, deja atrás núcleos de silicio cristalino, que al ser expuesto a 600 C crecen rápidamente (< 25 minutos) hasta tocarse entre sí, interrumpiendo el crecimiento.

Las conclusiones más inmediatas a las que se llega son: a) La deshidrogenación debe realizarse a menores temperaturas, b) El material debe depositarse a la menor temperatura compatible con la adherencia al sustrato, c) La reflectancia en UV es una técnica sencilla y efectiva para monitorear procesos de cristalización.

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado con fondos de CONICET (PIP 5246), y ANPCyT (PICT 22-25749).

Referencias

- 1- A. H. Mahan, B. Roy, R.C. Reedy, D.W. Ready, D.S. Ginley, J. Appl. Phys., 99, 23 (2006).
- 2- G. Huang, Z. Xii, D. Yang., J. Vacuum (en prensa).
- 3- S. Jia, H. Ge, X. Geng, Z. Wang, Solar Energy Mat. & Solar Cells, 62, 201 (2000).
- 4- E. Korin, R. Reif, B. Mikic, Thin Solid Films, 167, 101 (1988).
- 5- W. Beyer, Solar Energy Mat. & Solar Cells, 78, 235 (2003).
- 6- R. Ruther, J. Livingstone, N. Dytlewski, Thin Solid Films, 310, 67 (1997).
- 7- S. Hasegawa, S. Watanabe, T. Inokuma, Y. Kurata, J. Appl. Phys., 77, 1938 (1995).
- 8- K. Nakazawa, K. Tanaka, J. Appl. Phys., 68, 1029 (1990).
- 9- R. C. Chittick, J. H. Alexander, H. F. Sterling, J. Electrochem. Soc., 116, 77 (1968).
- 10- R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 16 (1983).
- 11- W. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B, Vol. 51, 19 (1995).
- 12- A. Straub, P. Widenborg, A. Sproul, Y. Huang, J. Crystal Growth, 265, 168 (2004).
- 13- G. Cullen, M. Abrahams, J. Corboy, M. Duffy, J. Crystal Growth, 56, 281 (1982).
- 14- D. Greenaway, G. Harbeke, *Optical properties and band structure of semiconductors*, Ed. Pergamon Press (1970).
- 15- H. Klug, L. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York (1974).
- 16- B. Concari, R. H. Buitrago, Semiconductor Science and Technology, 18, 864 (2003).